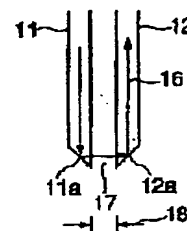
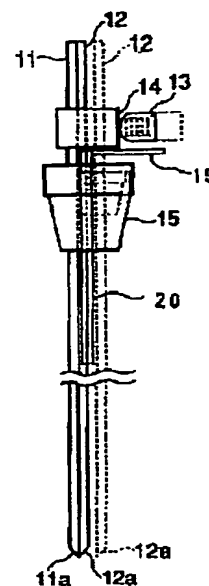


AG



## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000266668  
PUBLICATION DATE : 29-09-00

APPLICATION DATE : 19-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11075474

APPLICANT : SOGO PHARMACEUTICAL CO LTD;

INVENTOR : WATANABE KOJI;

INT.CL. : G01N 21/27 G01N 21/33 G01N 21/77

TITLE : SENSOR FOR MONITORING  
SOLUTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To accurately and easily monitor the progress of reaction or the like by combining a pair of light transmission transparent rod-shaped half members, forming an adjustable light path length, and measuring transmittance or the like in a state the part is dipped into a solution.

SOLUTION: A first half member 11 with a prism part 11a at the tip is fixed vertically, and a second half member 12 with a prism part 12a is provided opposingly so that it can travel horizontally with a constant gap from it. Then, the first and second half members 11 and 12 are connected to a transmittance- or absorbance-measuring instrument. The sensor is dipped into a solution to be measured for fixing to a reaction container by a fixing holder 15, the second half member 12 is moved by a light path length adjustment knob 13 for adjusting a light path length 8, and transmittance or absorbance is continuously or discontinuously measured for monitoring. Thereby, the direct light path length can be easily adjusted from the outside of a solution system and the sensor can be utilized as a detector for controlling an entire part while being fitted to the measuring instrument.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-266668

(P2000-266668A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I     | テームコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|-------|---------|--------------------------|
| G 0 1 N                   | 21/27 | G 0 1 N | 21/27 D 2 G 0 5 4        |
|                           | 21/33 |         | 21/33 2 G 0 5 9          |
|                           | 21/77 |         | 21/77 B                  |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-75474

(22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 591222566

相互薬工株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 大寺 純蔵

岡山県岡山市湊1370-17

(72) 発明者 折田 明浩

岡山県岡山市▲さい▼30-19-D-201

(72) 発明者 及川 健一

神奈川県秦野市南矢名4-7-11

(72) 発明者 渡辺 浩二

神奈川県相模原市陽光台1-21-15

(74) 代理人 100079256

弁理士 片桐 光治

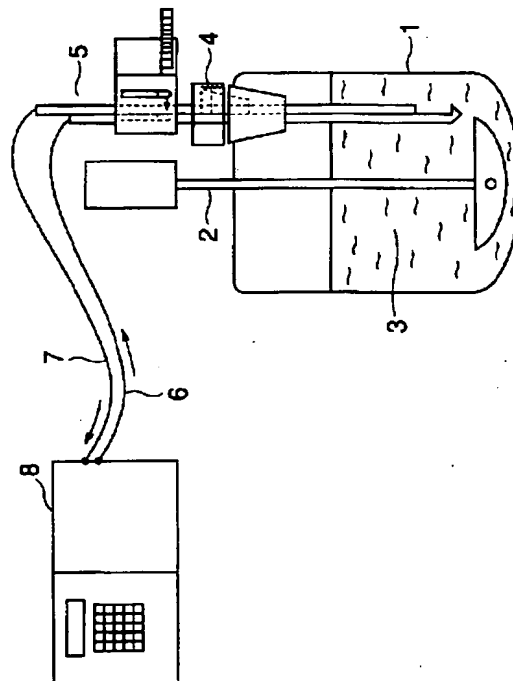
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液モニタリング用センサー

(57) 【要約】

【課題】 反応溶液などの溶液について反応の進行などのモニタリングを精度よく容易に行なうことのできるセンサーの提供。

【解決手段】 プリズム部分を有する部材を組合せて、重力方向に開いた水平方向の光路長あるいは垂直方向の光路長を形成し、系外より直接光路長を調節できる光路長調節手段を設けてなり、透過率または吸光度測定器と光ファイバーで接続されており、光路長部分を被測定溶液中に浸漬した状態で透過率または吸光度を連続的または非連続的に測定して被測定溶液の状態をモニタリングすることを特徴とする溶液モニタリング用センサーを提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 先端にプリズム部分を有する一対の第1および第2光透過性透明棒状半割部材のうち、第1の半割部材を垂直方向に固定し、第2の半割部材を水平方向に移動可能に一定の空隙を置いて第1半割部材に対向させ、両プリズム間で水平方向に調節可能な光路長を形成し、該光路長の間隙が重力方向に開いている前記一対の半割部材と、被測定溶液の系外に設けられ、該第2半割部材の水平方向の移動を調節する光路長調節手段と、前記空隙を埋めて密閉度を保持する風船とを設けてなり、第1および第2半割部材がそれぞれ透過率または吸光度測定器と光ファイバーで接続されており、光路長部分を被測定溶液中に浸漬した状態で透過率または吸光度を連続的または非連続的に測定して被測定溶液の状態をモニタリングすることを特徴とする溶液モニタリング用センサー。

【請求項2】 先端にプリズム部分を有し、垂直方向に固定された光透過性透明棒状半割部材Aと、該部材Aに合せてスライドさせる状態で垂直方向に移動可能であって、その先端と部材Aのプリズム部分との間に調節可能な光路長を垂直方向に形成する光透過性透明棒状半割部材Bと、被測定溶液の系外に設けられ、部材Bの移動を調節する光路長調節手段とを備えてなり、部材Aおよび部材Bがそれぞれ透過率または吸光度測定器と光ファイバーで接続されており、光路長部分を被測定溶液中に浸漬した状態で透過率または吸光度を連続的または非連続的に測定して被測定溶液の状態をモニタリングすることを特徴とする溶液モニタリング用センサー。

【請求項3】 該光路長調節手段が系外に設けられた光路長調節つまみよりなる請求項1記載のセンサー。

【請求項4】 第1および第2半割部材の被測定溶液系に接触し、かつ光路を妨げない部分の表面が保護体で被覆されている請求項1記載のセンサー。

【請求項5】 該風船がテフロン風船である請求項1記載のセンサー。

【請求項6】 該光路長調節手段が光路長調節クリップよりなる請求項2記載のセンサー。

【請求項7】 半割部材Aおよび半割部材Bの被測定溶液系に接触し、かつ光路を妨げない部分が保護体で被覆されている請求項2記載のセンサー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶液の透過率または吸光度を測定して特に反応液などの溶液の状態をモニタリングする溶液モニタリング用センサーに関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、溶液の透過吸収を測定するためのファイバースコープであって、これを直接溶液中に浸漬して測定することが可能であり、ファイバー先端のネジで光路長を調整す

ることが可能であって、溶液中の成分変化をリアルタイムでモニターすることのできるファイバースコープが知られている。このファイバースコープでは、ランプユニットから出た光はファイバーを通り浸漬セル部の凹面鏡で反射し、今度は受光側となるファイバーを通る方式が採用されている。

【0003】しかしながら、上記ファイバースコープに使用されているファイバー先端のネジは、被測定溶液中に浸漬されているので、光路長を調節するためには、このネジ部を溶液から取り出して行なわなければならない難点があった。

【0004】また、上記ファイバースコープにあっては、使用される凹面鏡が重力方向と反対の方向、すなわち上方に開いているため、溶液中で析出した結晶が付着したり、ゴミが付着したり、また上方から進入する外部光の影響を受け易く、測定途中で測定が不可能になったりする欠点があった。

【0005】さらに、従来のファイバースコープを使用した溶出率などについて溶液のモニタリングを行なうことが知られているが、反応液について、化学反応の進行をモニタリングすることは知られていない。

【0006】また、反応溶液などの溶液のモニタリングについて、従来は経過時間とともに反応溶液を系外に抜き取り、測定を行っていた。また系内で反応溶液を直接測定する方法として反射鏡を用いた手法が知られているものの、光路長が設定できないなど多くの制限があった。

【0007】本発明は、センサーを溶液から取り出して光路長を調節する必要がなく、溶液系外から直接光路長を容易に調節することができる溶液モニタリング用センサーを提供することを目的としている。

【0008】本発明は、結晶やゴミの付着がなく、かつ外部光の影響を受け難い溶液モニタリング用センサーを提供することを目的としている。

【0009】本発明は、透過率または吸光度測定器に装着し、原料あるいは目的生成物の特性吸収帯を観測範囲として設定した場合、これらの特性吸収帯の消失あるいは出現により反応の終了を確認することができる溶液モニタリング用センサーを提供することを目的としている。

【0010】本発明は、透過率または吸光度測定器から反応終了の電気信号を取り出すことにより、該測定器に装着した状態での測定器全体を操作制御のための検出器として利用可能な溶液モニタリング用センサーを提供することを目的としている。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1の態様において、先端にプリズム部分を有する一対の第1および第2光透過性透明棒状半割部材のうち、第1の半割部材を垂直方向に固定し、第2の半割部材を水平方向に移動

可能に一定の空隙を置いて第1半割部材に対向させ、両プリズム間で水平方向に調節可能な光路長を形成し、該光路長の間隙が重力方向に開いている前記一対の半割部材と、被測定溶液の系外に設けられ、該第2半割部材の水平方向の移動を調節する光路長調節手段とを設けてなり、第1および第2半割部材がそれぞれ透過率または吸光度測定器と光ファイバーで接続されており、光路長部分を被測定溶液中に浸漬した状態で透過率または吸光度を連続的または非連続的に測定して被測定溶液の状態をモニタリングすることを特徴とする溶液モニタリング用センサーを提供するものである。

【0012】本発明は、第2の態様において、先端にプリズム部分を有し、垂直方向に固定された光透過性透明棒状半割部材Aと、該部材Aに合せてスライドさせる状態で垂直方向に移動可能であって、その先端と部材Aのプリズム部分との間に調節可能な光路長を垂直方向に形成する光透過性透明棒状半割部材Bと、被測定溶液の系外に設けられ、部材Bの移動を調節する光路長調節手段とを備えてなり、部材Aおよび部材Bがそれぞれ透過率または吸光度測定器と光ファイバーで接続されており、光路長部分を被測定溶液中に浸漬した状態で透過率または吸光度を連続的または非連続的に測定して被測定溶液の状態をモニタリングすることを特徴とする溶液モニタリング用センサーを提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の第1の態様における第1および第2光透過性透明棒状半割部材（以下第1および第2半割部材と略称することがある。）ならびに第2の態様における光透過性透明棒状半割部材A（以下部材Aと略称することがある。）および光透過性透明棒状半割部材B（以下部材Bと略称することがある。）は、プリズム部分を有する場合には、通常一体的に形成され、材質としてはダイヤモンド、硬質ガラス、石英ガラス、有機ポリマーなど光が通過し、プリズム効果を持つ材質であれば利用が可能である。

【0014】前記第1および第2半割部材ならびに半割部材Aおよび半割部材Bの被測定溶液系に接触し、かつ光路を妨げない部分に被覆される保護体としては、フッ素樹脂、鉄、ニッケル、ステンレス鋼など該測定溶液により腐食されないものであれば利用が可能である。

【0015】前記第1および第2半割部材ならびに半割部材Aおよび半割部材Bの光路長を、例えば、反応容器中の反応液に浸漬させて使用するにあたり、これらの部材は、それぞれ例えば固定ホルダーにより反応容器に固定され、被測定溶液の系外に伸びている部分に光路長調節手段がそれぞれ設けられている。

【0016】本発明のセンサーを用いてモニタリングされる溶液は、透過率または吸光度を測定してモニタリングが可能であれば、特に制限されるものではなく、溶解液、懸濁液、エマルション、結晶が混入している溶液な

どでもよく、例えば各種反応溶液などがあげられる。

【0017】本発明の第1の態様における光路長調節手段は、例えば光路長調節つまみより構成される。

【0018】本発明の第1の態様において使用される風船は、光路長が調節された後、エアポンプなどを用いて空気、窒素などの不活性ガスを充填することにより空隙を埋めて密閉度を保持することができる。該風船の材質としては、被測定溶液に対して使用に耐えるものであれば特に制限されるものではないが、テフロン、ポリエチレン、ポリスチレンなどが適当である。

【0019】本発明の第2の態様における光路長調節手段は、例えば光路長調節クリップより構成される。

【0020】以下添付図面、図1、図2(a)、図2(b)、図3(a)および図3(b)により本発明センサーの1例について説明する。

【0021】図1は、本発明センサーを透過率または吸光度測定器に装着した状態を説明するための概略図である。

【0022】図1において、1は攪拌機2を備えた反応容器であり、3は反応溶液であり、4はセンサー5を反応容器1に固定するための固定ホルダーであり、5は反応溶液3中に浸漬された溶液モニタリング用センサーであり、6および7はそれぞれセンサー5と透過率または吸光度測定器8とを接続する光ファイバーの出力光および入力光である。

【0023】図2(a)は、本発明の第1の態様におけるセンサーを説明するための略図である。

【0024】図2(a)において、11は第1半割部材であって、11aはそのプリズム部分であり、12は第2半割部材であって点線は移動した状態を示すものであり、12aはそのプリズム部分であり、13は光路長調節つまみであり、14は光路長調節つまみ架台であり、15は固定ホルダーであって、その材質は被測定溶液に耐えるものであれば特に制限はないが、テフロンなどが好適であり、19はガス導入口であり、20は風船である。

【0025】図2(b)は、本発明の第1の態様におけるプリズム部分および光路長部分を説明するための部分拡大図である。

【0026】図2(b)において、11は第1半割部材であって、11aはそのプリズム部分であり、12は第2半割部材であって12aはそのプリズム部分であり、16は光路方向であり、17は重力方向に開いた光路長間隔であり、18は光路長である。

【0027】図3(a)は、本発明の第2の態様におけるセンサーを説明するための略図である。

【0028】図3(a)において、21は部材Aであって、21aはそのプリズム部分であり、22は部材Bであって、点線はその移動した状態を示すものであり、23は光路長調節用クリップであり、24はクリップ支持

体であり、25は架台であり、26は固定ホルダーであって、その材質は被測定溶液に耐えるものであれば特に制限はないが、テフロンなどが好適である。図3(b)は、本発明の第2の態様におけるプリズム部分および光路長部分を説明するための部分拡大図である。図3

(b)において、27は光路方向であり、28は垂直方向の光路長間隙であり、必要に応じて外部光を遮断するカバーを垂直方向に設けてもよく、29は光路長である。

#### 【0029】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0030】実施例1

テトラヒドロフラン(4.5ml)にTetraallyltin {  $(H_2C=CHCH_3)_4Sn$ 、0.45mmol } を溶解させ、その溶液中に溶液モニタリング用センサーをセットする。その溶液中に、テトラヒドロフランと水の混合溶媒(4:1、4.5ml)中にScandium trifluoromethanesulfonate {  $Sc(OTf)_3$  (0.045mmol) } とCyclohexanecarboxaldehyde (0.9mmol) を溶解させた溶液を室温環境下で加えることにより90時間1-シクロヘキセニル-3-ブテン-1-オール生成反応を行った。溶液モニタリング用センサーのモニタリング波長として300nmに設定し、吸光度の連続変化を追跡した結果を図4に示した。本測定の結果、反応の進行とともに吸光度が上昇していくことが明らかとなり、化学反応の進行のモニタリングが可能であった。

【0031】上記モニタリング波長の設定にあたっては、化学反応に伴って構造変化する出発物質、反応生成物溶液などについて、あらかじめ全波長領域で吸収スペクトルを測定し、吸光度の変化が比較的大きく安定した測定が期待できる波長(300nm)を測定波長として選択した(以下の実施例も同様)。

#### 【0032】実施例2

テトラヒドロフランと水の混合溶媒(4:1、4.5ml)中にScandium trifluoromethanesulfonate {  $Sc(OTf)_3$  (0.045mmol) } とBenzaldehyde (0.9mmol) を溶解させた溶液中に溶液モニタリング用センサーをセットする。その溶液中に、テトラヒドロフラン(4.5ml)にTetraallyltin {  $(H_3C=CHCH_2)_4Sn$ 、0.45mmol } を溶解させた溶液を室温環境下で加えることにより90時間1-フェニル-3-ブテン-1-オール生成反応を行った。溶液モニタリング用センサーのモニタリング波長として305nmに設定し、吸光度の連続変化を追跡した結果を図5に示した。本測定の結果、反応の進行とともに吸光度が減少していくことが明らかとなり、化学反応の進行のモニタリングが可能であった。

#### 【0033】実施例3

硝酸銅水溶液(0.103M)中に溶液モニタリング用

センサーをセットする。その溶液中にエチレンジアミン水溶液を室温環境下で滴下することによりビス(エチレンジアミン)銅(II)硝酸塩生成反応を行った。溶液モニタリング用センサーのモニタリング波長として280nmに設定し、吸光度の連続変化を追跡した結果を図6に示した。本測定の結果、銅錯体の生成に伴い、吸光度が上昇していくことが明らかとなり、銅錯体生成のモニタリングが可能であった。

#### 【0034】実施例4

実施例3で生成した銅のエチレンジアミン錯体溶液中に、溶液モニタリング用センサーをセットし、水酸化ナトリウム水溶液を滴下したときの543nmでの吸光度変化を追跡した結果を図7に示した。本測定の結果、銅のイオン価数の変化に伴い、吸光度が変化するため、(ヒドロキシ)ビス(エチレンジアミン)銅(II)硝酸塩の生成に次ぐビス(エチレンジアミン)銅(II)水酸化物の生成による錯体の状態変化をモニタリングすることが可能であった。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、溶液系外から直接光路長を容易に調節することができる溶液モニタリング用センサーが提供される。

【0036】本発明によれば、結晶やゴミの付着がなく、かつ外部光の影響を受け難い溶液モニタリング用センサーが提供される。

【0037】本発明によれば、吸光度測定器に装着し、原料あるいは目的生成物の特性吸収帯を観測範囲として設定した場合、これらの特性吸収帯の消失あるいは出現により反応の終了を確認することができる溶液モニタリング用センサーが提供される。

【0038】本発明によれば、透過率または吸光度測定器から反応終了の電気信号を取り出すことにより、該測定器に装着した状態での測定器全体を操作制御のための検出器として利用可能な溶液モニタリング用センサーが提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明センサーを透過率または吸光度測定器に装着した状態を説明するための概略図である。

【図2】図2(a)は、本発明の第1の態様におけるセンサーを説明するための略図である。図2(b)は、本発明の第1の態様におけるプリズム部分および光路長部分を説明するための部分拡大図である。

【図3】図3(a)は、本発明の第2の態様におけるセンサーを説明するための略図である。図3(b)は、本発明の第2の態様におけるプリズム部分および光路長部分を説明するための部分拡大図である。

【図4】本発明の実施例1の結果を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例2の結果を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例3の結果を示すグラフである。

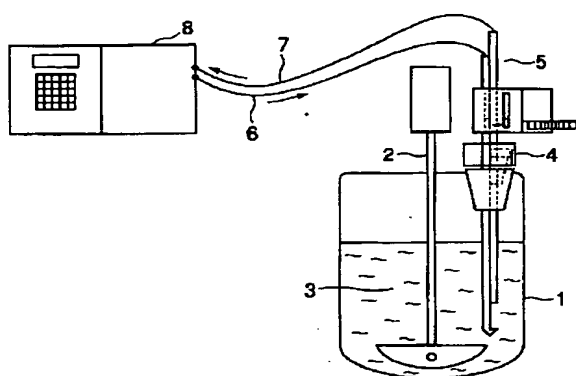
【図7】本発明の実施例4の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

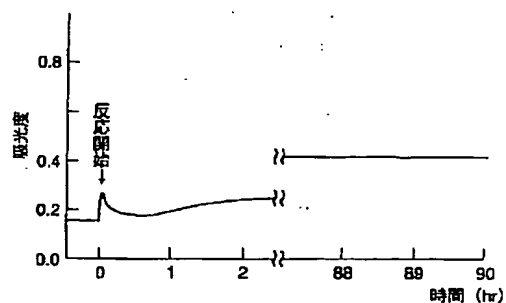
- 1 反応容器
- 2 攪拌器
- 3 反応溶液
- 4 固定ホルダー
- 5 センサー
- 6 光ファイバーの出力光
- 7 光ファイバーの入力光
- 8 透過率または吸光度測定器
- 11 第1半割部材
- 11a 第1半割部材プリズム部分
- 12 第2半割部材
- 12a 第2半割部材プリズム部分
- 13 光路長調節つまみ
- 14 光路長調節つまみ架台
- 15 固定ホルダー

- 16 光路方向
- 17 光路長間隙
- 18 光路長
- 19 ガス導入口
- 20 風船
- 21 部材A
- 21a 部材Aのプリズム部分
- 22 部材B
- 23 光路長調節用クリップ
- 24 クリップ支持体
- 25 架台
- 26 固定ホルダー
- 27 光路方向
- 28 光路長間隙
- 29 光路長

【図1】

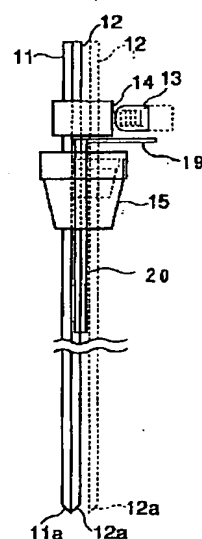


【図4】

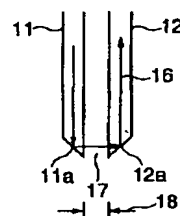


【図2】

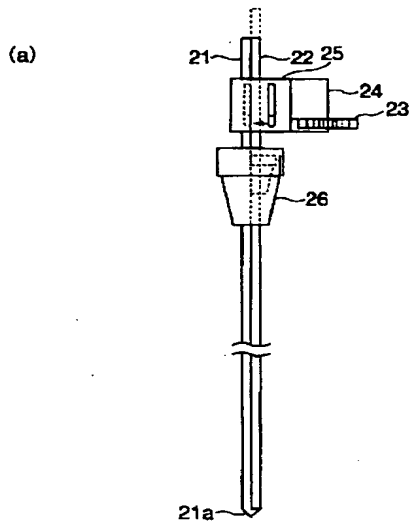
(a)



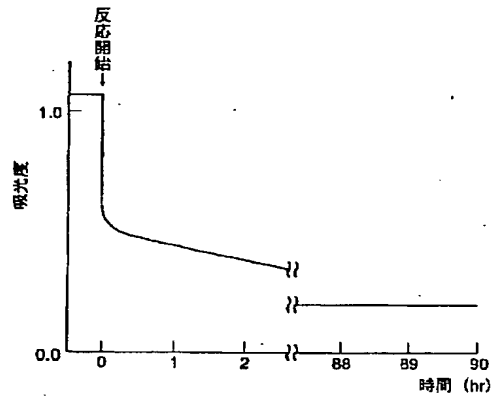
(b)



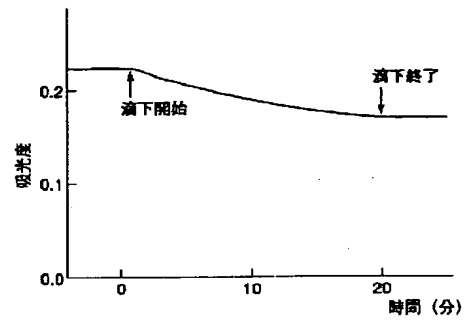
【図3】



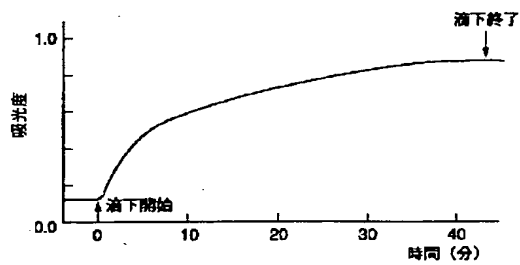
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G054 AA02 AB10 CE01 EA04 FA16  
FA18 FA50  
2G059 AA05 BB04 CC20 DD05 EE01  
FF04 FF07 GG00 HH02 HH03  
HH06 JJ12 JJ17 KK00 LL03  
LL04